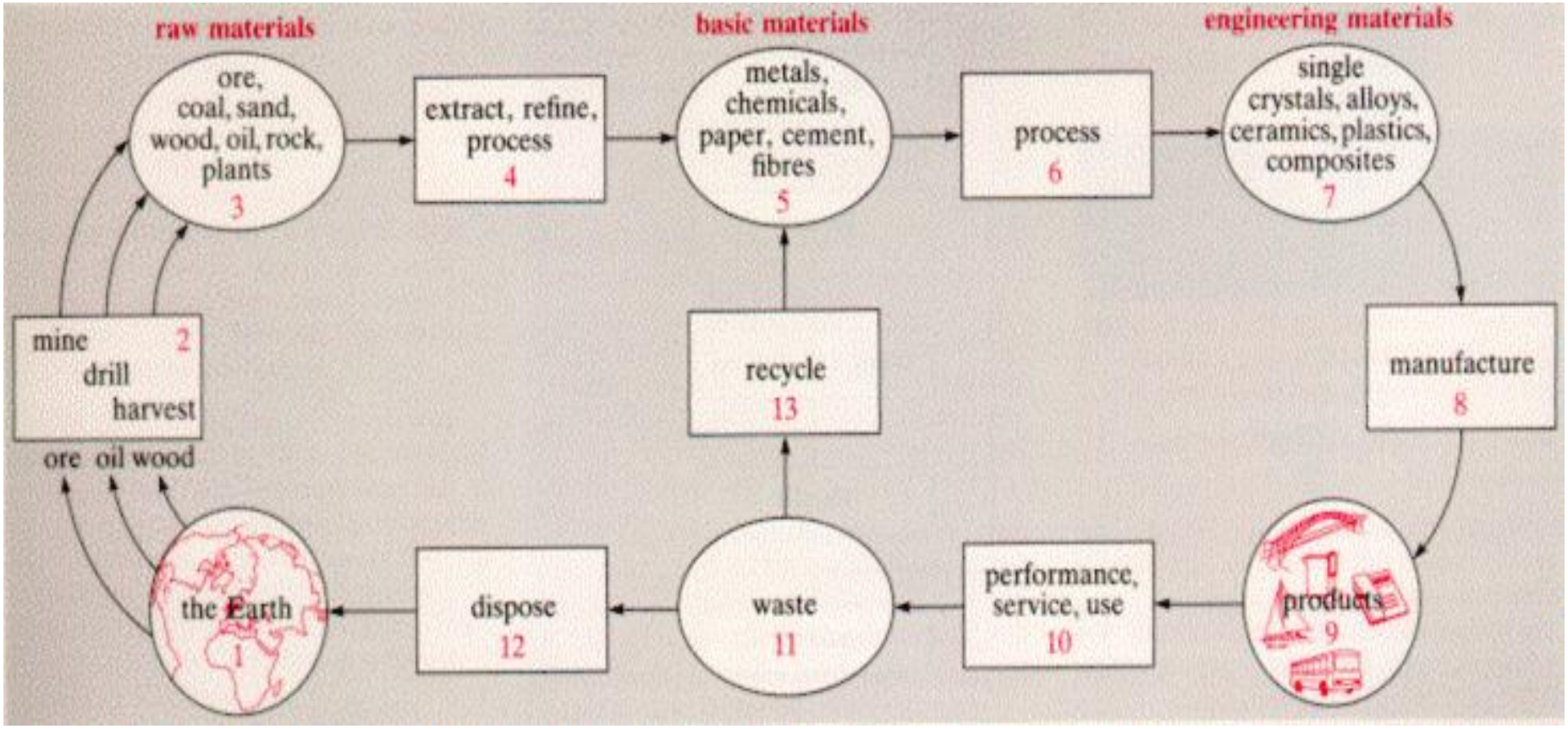
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

CORROSÃO E DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS

PMT 3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia

CICLO DE VIDA DOS MATERIAIS DE ENGENHARIA



Processos que determinam o “fim” dos materiais

- Corrosão e degradação
  - Corrosão de metais
  - Corrosão de materiais cerâmicos
  - Degradação de polímeros
  - Apodrecimento da madeira
- Desgaste mecânico (estudado pela Tribologia)
  - Desgaste abrasivo
  - Erosão
  - Cavitação

Importância econômica

- *custos diretos corretivos* (C_{dc})
- *custos diretos preventivos*(C_{dp})
- *custos indiretos* (C_{in})
  - *custo total* (C_{tot}):
  - $C_{tot} = C_{dc} + C_{dp} + C_{in}$
    - Aumento de C_{dp} normalmente diminui o C_{tot}
    - Existe semelhança com os custos da saúde

CUSTOS DIRETOS

- CUSTOS CORRETIVOS (C_{dc})
  - *reparos*
  - *reposição de material*
- CUSTOS PREVENTIVOS (C_{dp})
  - *revestimentos (pintura e outros)*
  - *material resistente à corrosão*
  - *proteção catódica*
  - *inibidores de corrosão*
  - *desumidificação de armazém*
  - *superdimensionamento*

CUSTOS INDIRETOS (C_{in})

- *interrupção de produção*
- *perda de materiais*
- *perda de eficiência*
- *contaminação de produtos*

CUSTO DA CORROSÃO

- Custos totais (C_t) de 3 a 4% do PIB
- Custos evitáveis: 15-30 % de C_t
- no Brasil: PIB ~ US$ 2,367 trilhões

- C_t = US$ 71-95 bilhões/ano

- Custos evitáveis estimados: ~ US$ 20 bilhões/ano

(PIB de R$ 4,143 trilhões em 2011 – IBGE, cotação BC 30/12/2011)

IMPORTÂNCIA SOCIAL DA DETERIORAÇÃO

- **Acidentes** (perda de vidas ou invalidez): queda de pontes e aviões, explosão de caldeiras, vazamento de oleodutos (Vila Socó).

- **Contaminação** (deterioração da saúde): canalizações de chumbo, alambiques de cobre.

- **Insalubridade:** umidade causada por vazamentos, vazamento de produtos tóxicos (p.ex.gás).

- **Economia popular:** produtos de consumo de durabilidade comprometida pela deterioração.

Definições

- Corrosão ou degradação: *Destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra*
- Desgaste mecânico: *Destruição ou inutilização para o uso de um material através de sua solicitação mecânica durante o seu emprego em equipamentos*

- Obs.: *Os dois processos acima podem ocorrer de forma simultânea e complementar, resultando num efeito sinérgico, isto é, o dano provocado será maior do que a soma dos danos que seriam provocados por cada um atuando separadamente*

Corrosão e degradação dos materiais

Para os três tipos de materiais de engenharia, os mecanismos de deterioração são diferentes:

• **Metais**: a deterioração ocorre pela dissolução do material, com ou sem a formação de produtos sólidos (óxidos, sulfetos, hidróxidos). Esse fenômeno é denominado ***corrosão***. A deterioração também pode ocorrer pela reação em atmosferas a alta temperatura, formando camadas de óxidos. Esse fenômeno se chama ***oxidação***. Ambos são processos eletroquímicos.

•**Cerâmicas**: a deterioração (que também pode ser chamada ***corrosão*)** ocorre somente em temperaturas elevadas ou em ambientes muito agressivos. Estes materiais são muito resistentes à deterioração.

• **Polímeros**: os mecanismos de deterioração são diferentes daqueles dos metais e cerâmicas, mencionados acima. A deterioração deste tipo de material é denominada ***degradação***. Alguns tipos de solventes líquidos podem provocar dissolução ou expansão (quando o solvente é absorvido pelo polímero) nos polímeros. Podem também ocorrer alterações na estrutura molecular dos polímeros pela exposição a radiações eletromagnéticas (luz, raios-X,...) ou calor.

PRINCIPAIS REAÇÕES EM CORROSÃO

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

- ANÓDICAS:
  - *dissolução via íon aquoso*:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

  - *passivação*:

$$2Cr + 3H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e$$

  - *dissolução via íon hidrolisado*:

$$Al + 2H_2O \longrightarrow AlO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$$

$$Fe + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3^- + 3H^+ + 2e$$

REAÇÕES DE REDUÇÃO

- CATÓDICAS:
  - *redução do hidrogênio*:

$$H^+ + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 \text{ (gás)}$$

  - *redução do oxigênio*:

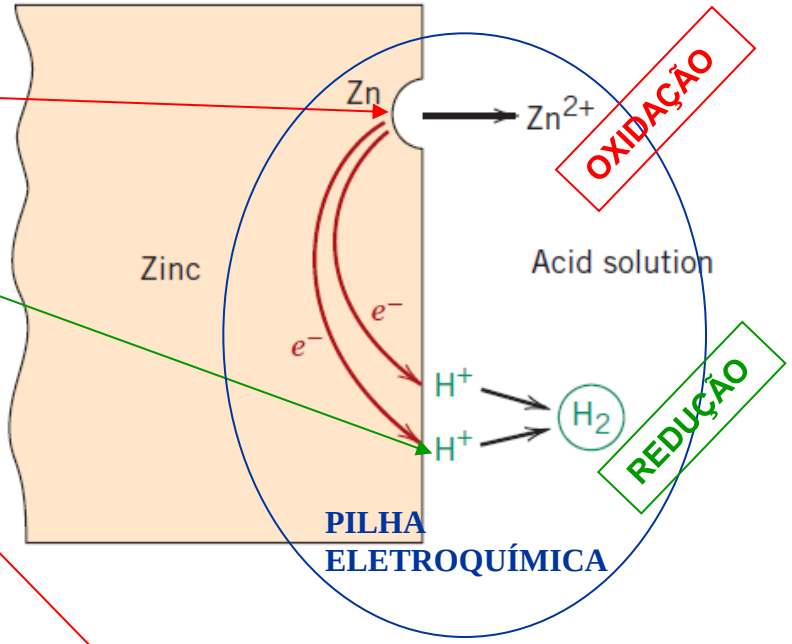
$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$$

Processo corrosivo

- Um processo corrosivo consiste na ocorrência simultânea de pelo menos uma reação anódica e de pelo menos uma reação catódica. A carga elétrica produzida na reação anódica é totalmente absorvida pela reação catódica.

- Se a solução é uma boa condutora, o metal que sofre corrosão assume um potencial de eletrodo, que é chamado *potencial de corrosão.*

- Obs.: *potencial de eletrodo* = potencial medido com relação a um eletrodo de referência, como, p.ex., o eletrodo padrão de hidrogênio ou o eletrodo de calomelano saturado (ECS) (eletrodo de referência secundário)



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2(\text{gás})$$

Tendência à corrosão

POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO (PEP) DE ALGUNS **METAIS**

Electrode Reaction	*Standard Electrode Potential, V^0(V)*
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.420
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.229
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	~+1.2
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.800
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4(OH^-)$	+0.401
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.340
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000
$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	−0.126
$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0.136
$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	−0.250
$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	−0.277
$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.440
$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.744
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.662
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.363
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2.714
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2.924

PEP = potencial de eletrodo com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio ; as atividades (concentrações corrigidas) dos componentes da reação são unitárias.

Maior inércia

Comportamento catódico

REDUÇÃO

Maior reatividade

Comportamento anódico

OXIDAÇÃO

Velocidade ou taxa de corrosão

- Sendo a corrosão um processo eletroquímico, a *velocidade* ou *taxa de corrosão* de um metal pode ser expressa em termos de corrente elétrica por unidade de área, isto é, *densidade de corrente elétrica* i_{corr} (unidade: A/cm^2).
- Esta unidade pode ser convertida em perda de massa por unidade de tempo e área através da lei de Faraday: *na dissolução de um equivalente-grama de metal (massa atômica M /valência z) a carga elétrica total dos elétrons liberados corresponde a 1 F (Faraday).*

  1 $F = N_a$(nº de Avogadro) x e(carga de elétron) = *96.485 C/mol*
- Lembrar que *1 C = 1 ampere x segundo*
- Unidades usuais de velocidade de corrosão:

  mdd = mg/dm²dia *mm/ano*

Passivação

- A reação de passivação conduz à formação de uma fina película de um composto (geralmente óxido e com espessura da ordem de 4 nm) na superfície do metal *(película passiva),* película contínua e aderente, a qual protege o metal contra a corrosão.
- Exemplos:
  - O alumínio, apesar de ser um metal extremamente reativo, tem uma elevada resistência à corrosão devido à presença na sua superfície de uma película passiva de Al_2O_3.
  - O aço inoxidável, que é uma liga de Fe-Cr (com teor de Cr maior de 12% em peso), deve sua resistência à corrosão à película passiva de Cr_2O_3.

Diagramas potencial de eletrodo - pH

- Também conhecidos como *Diagramas de Pourbaix*, são diagramas de fase isotérmicos que indicam as regiões de **estabilidade** das reações eletroquímicas em função do **potencial de eletrodo** e do **pH**.
- Nestes diagramas as retas correspondem às condições de equilíbrio dessas reações.
- Retas horizontais não envolvem reações dependentes de H^+ ou OH^- (não dependem de pH).
- Retas verticais correspondem a reações não eletroquímicas (não dependem do potencial de eletrodo).
- Retas inclinadas correspondem a reações eletroquímicas que envolvem H^+ ou OH^-.

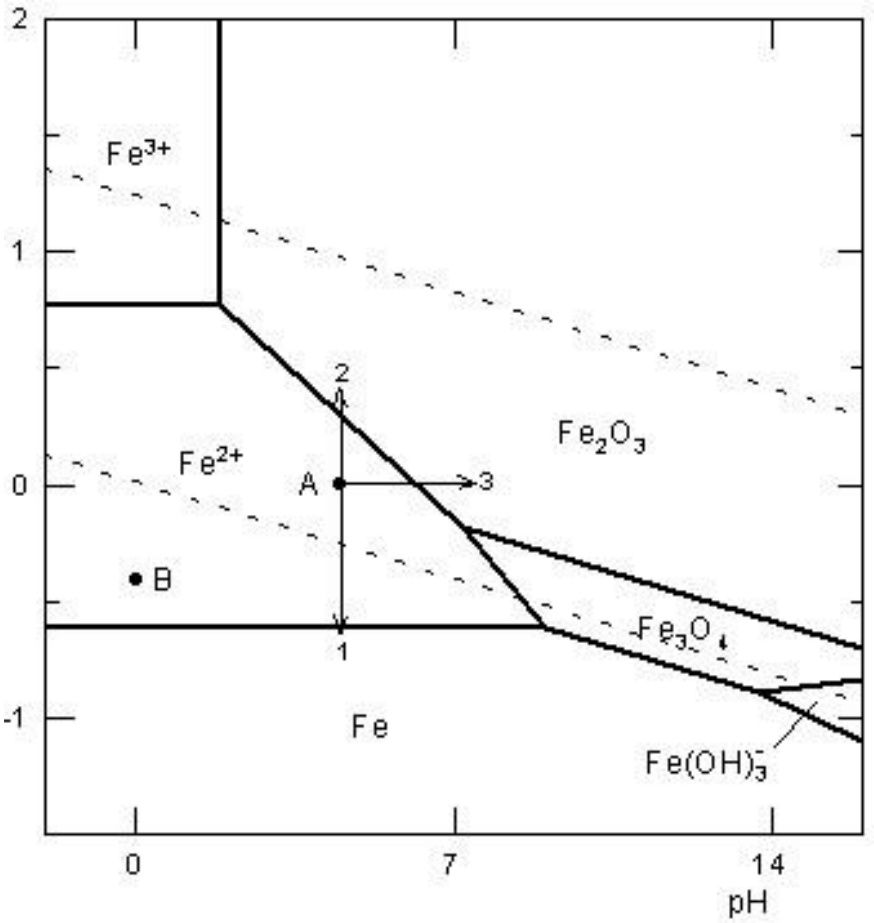
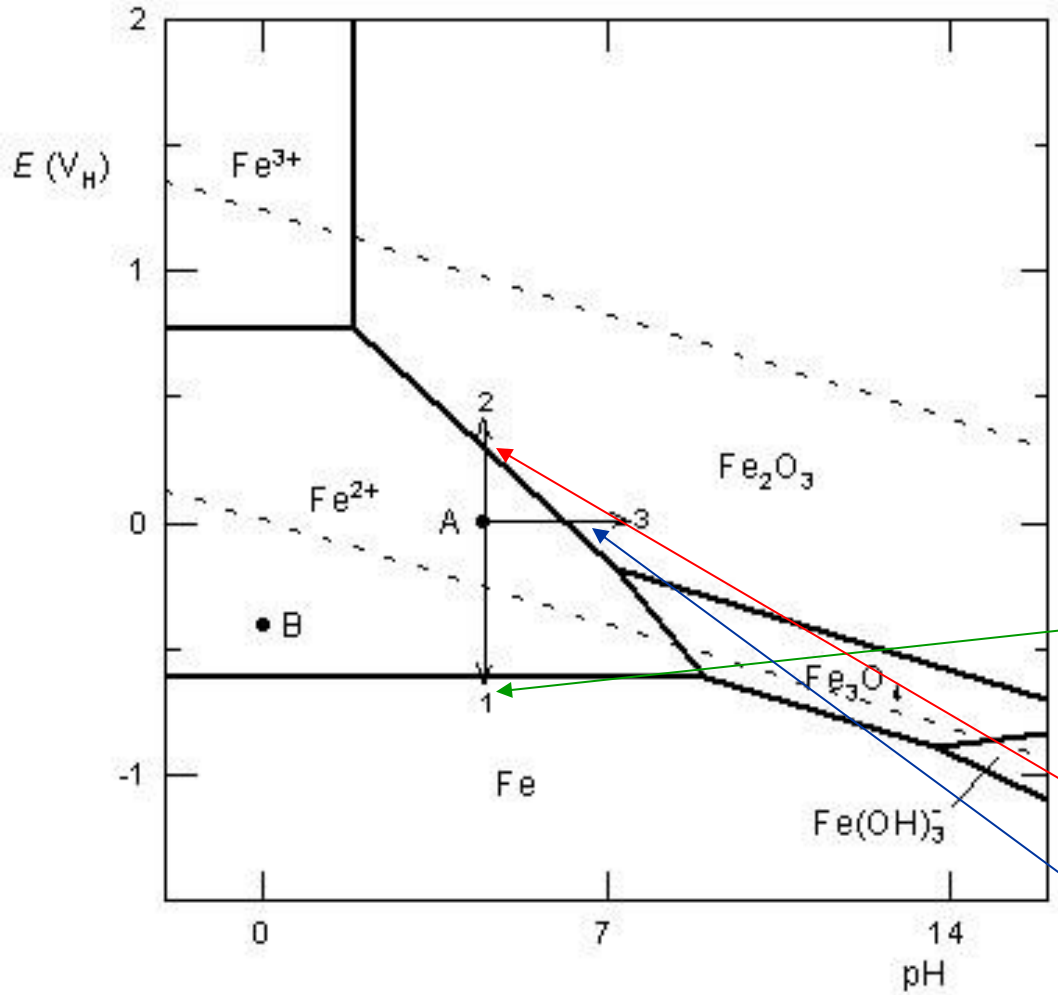


Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H_2O a 25ºC e concentrações iônicas de 10^{-6} M (potencial de eletrodo medido com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio)



As linhas tracejadas correspondem ao equilíbrio das reações de redução do oxigênio (superior) e do hidrogênio (inferior)

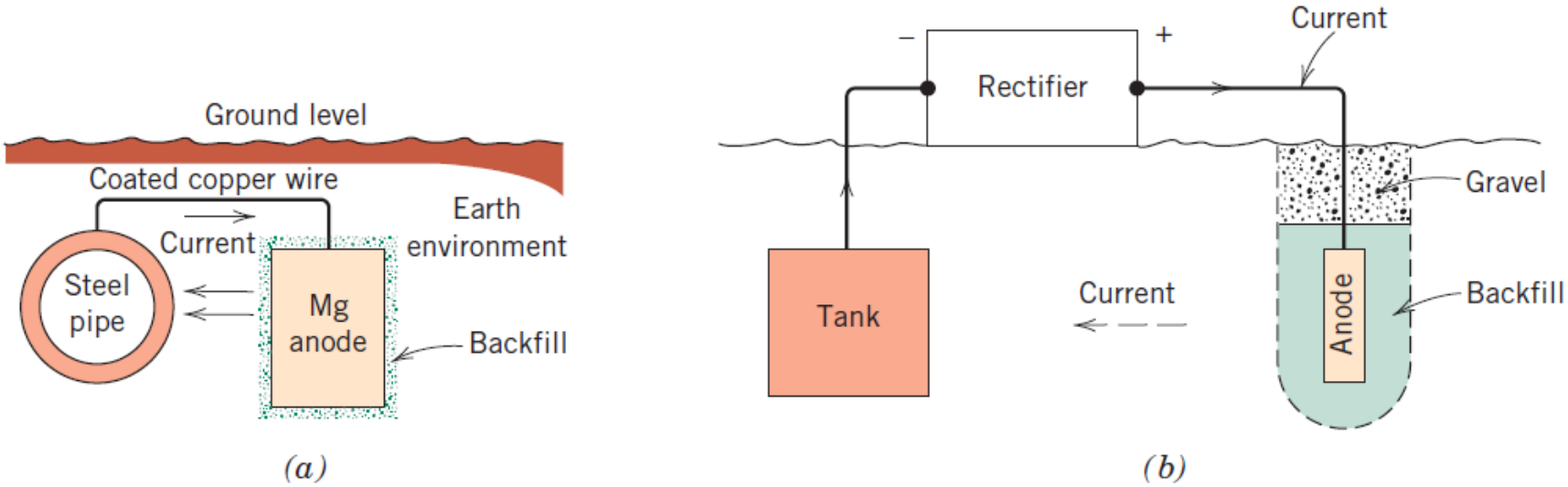
- A partir do diagrama de Pourbaix é possível prever possíveis estratégias de proteção contra a corrosão.
- Assim, <u>para o ferro sofrendo corrosão no ponto A do diagrama</u>, pode-se aplicar as seguintes <u>proteções</u>:

1. Diminuição do potencial de corrosão para < -0,62 V: o Fe ficará na região de imunidade (*proteção catódica*). REDUÇÃO
2. Aumento do potencial de corrosão para > 0,4 V: o Fe se passivará (*proteção anódica*). OXIDAÇÃO
3. Aumento de pH para acima de 7: o Fe se passivará. OXIDAÇÃO

Proteção Catódica

POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO, V

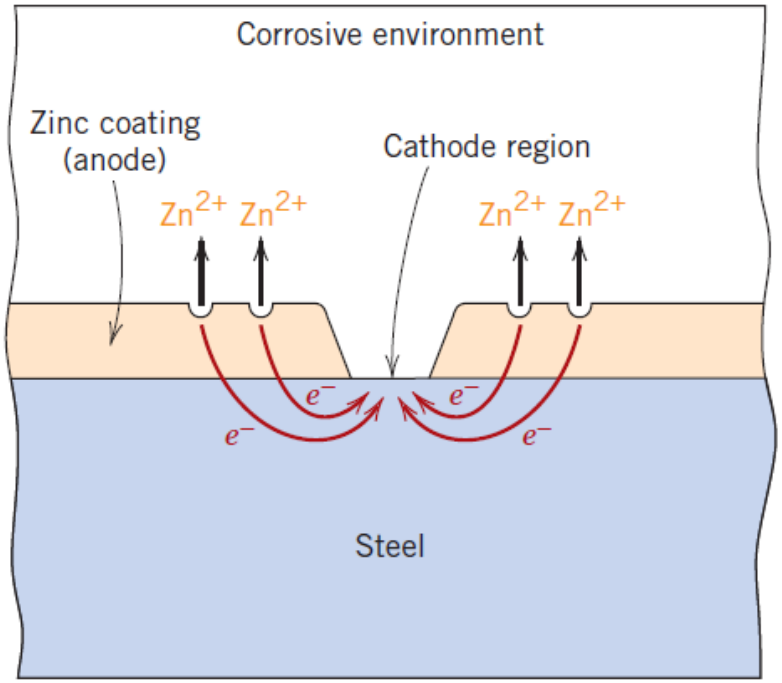
$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	−0.277
$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.440
$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.744
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.662
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.363
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2.714



(a) *de tubulação subterrânea com a utilização de* ***anodos de sacrifício*** *(de* ***magnésio****), e* ***(b)*** *de tanque subterrâneo com o uso de corrente impressa. Nos dois casos o potencial de eletrodo da estrutura sendo protegida é levado para a região de imunidade (ponto 1 no diagrama de Pourbaix).*

Prevenção da Corrosão com Revestimento Metálico Anódico

Um revestimento de zinco aplicado sobre aço confere-lhe proteção por barreira e, além disso, protege o aço exposto em pequenas falhas pelo mecanismo de proteção catódica.



POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO, V

$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	−0.277
$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.440
$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.744
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.662
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.363
$Na^{+} + e^- \longrightarrow Na$	−2.714

Principais tipos de corrosão

- Corrosão generalizada
  - *Corrosão atmosférica*
  - *Corrosão por líquidos*
- Corrosão galvânica
- Corrosão localizada
  - *Corrosão por pite*
  - *Corrosão em fresta*
- Corrosão intergranular
- Corrosão seletiva
  - *Corrosão grafítica*
  - *Dezincificação*
- Corrosão microbiológica
- Corrosão por correntes de fuga
- Corrosão filiforme
- Corrosão associada a tensões mecânicas
  - *Corrosão sob tensão*
  - *Fadiga sob corrosão*
  - *Erosão - corrosão*
  - *Cavitação - corrosão*
- Corrosão por atrito

Corrosão generalizada e corrosão galvânica

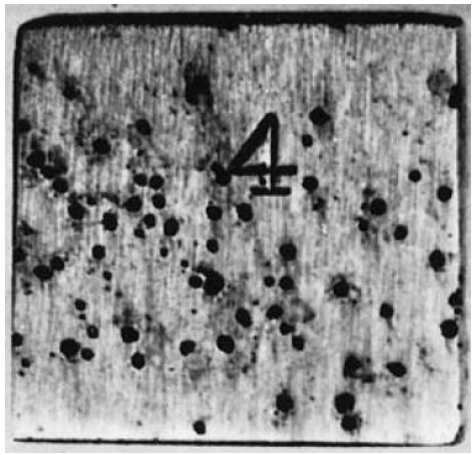
Corrosão generalizada: as reações de oxidação e de redução ocorrem aleatoriamente na superfície exposta da peça, o que resulta em superfícies com o mesmo grau de corrosão.

Corrosão galvânica: ocorre quando dois metais de composições químicas diferentes e em contato mútuo são expostos a um eletrólito. Nesse meio específico, o metal menos nobre (o mais reativo) sofrerá corrosão, e o metal mais nobre será protegido contra ela.

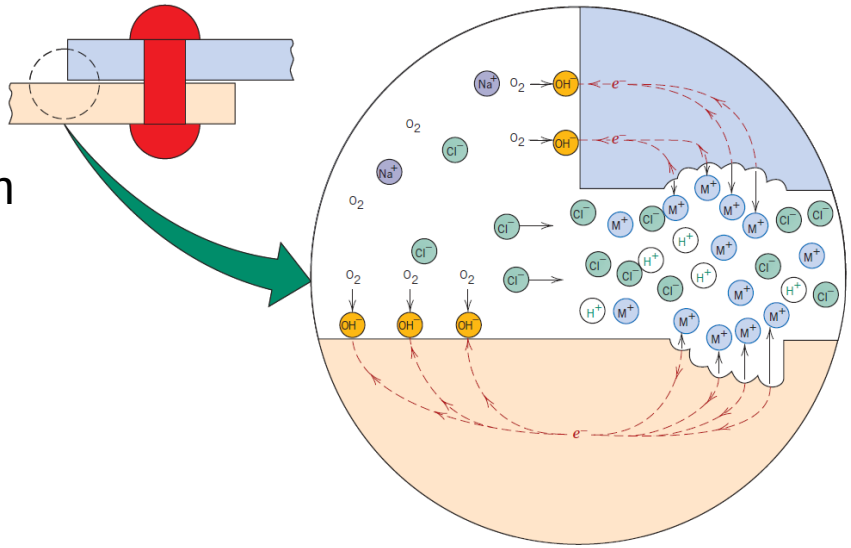
A proteção catódica com anodo de sacrifício é um caso de corrosão galvânica. A proteção catódica fornecida por revestimentos anódicos em falhas é também um caso de corrosão galvânica.

Corrosão localizada

- Corrosão por pite: Ocorre em metais passivos na presença de íons cloreto. Os íons cloreto rompem localmente a película passiva e evitam a repassivação do metal. Como as condições são de estagnação no interior do pite, forma-se aí uma solução ácida, o que possibilita um rápido crescimento do pite para o interior do material, por um mecanismo semelhante ao da corrosão galvânica.



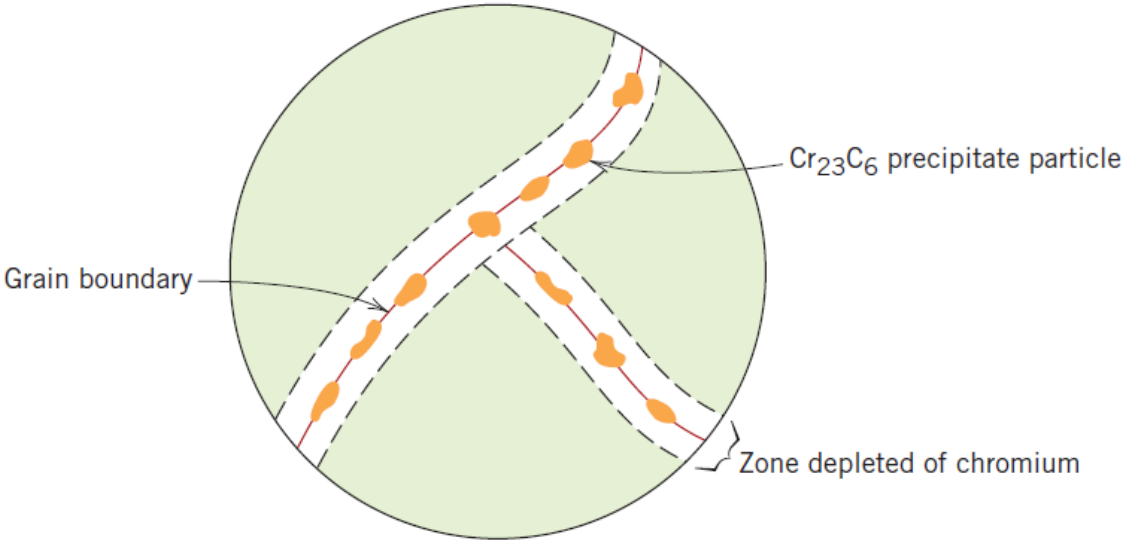
- Corrosão em fresta: Ocorre em frestas nas quais a solução consegue penetrar. As condições estagnadas e o empobrecimento em oxigênio favorecem o enriquecimento em íons cloreto, os quais acabam rompendo a película passiva. Passa-se então a ter um mecanismo semelhante ao da corrosão por pite.



Corrosão intergranular

A corrosão intergranular ocorre nos contornos de grão. Por causa deste tipo de corrosão, uma amostra pode se desintegrar pelo desprendimento dos grãos. Nos aços inoxidáveis ela é causada pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, a qual provoca empobrecimento em cromo nas regiões vizinhas (sensitização).

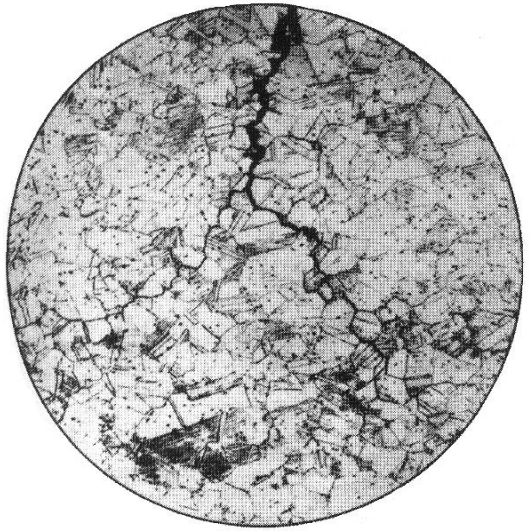
Com o teor de cromo atingindo teores inferiores a 12%, a passividade dessas regiões fica comprometida, e o aço sofre dissolução seletiva.



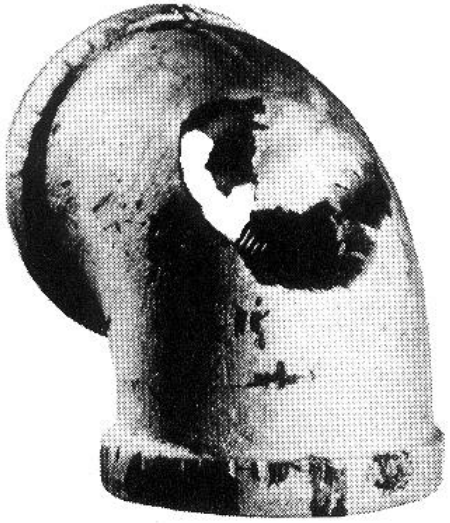
Nas ligas Al-Mg a corrosão intergranular é devida à precipitação no contorno de grão de Mg_2Al_3 que é anódico com relação à liga. É este composto que é corroído preferencialmente, por um processo de corrosão galvânica.

Corrosão associada a tensões mecânicas

Corrosão sob tensão (CST) : *causada pela ação simultânea de:* (1) *tensões de tração (aplicadas e/ou residuais)* e (2) *meio corrosivo (específico). A CST provoca formação de trincas que podem levar à ruptura do material. Na indústria de processos químicos ela é uma das principais causas de falhas em serviço.* Na micrografia é mostrada uma trinca intergranular ramificada provocada por CST num latão exposto à atmosfera amoniacal.



Erosão-corrosão : *a ação combinada e simultânea de ataque eletroquímico e da erosão leva a esse tipo de degradação. A erosão se deve ao movimento do fluido. Quanto maior a sua velocidade, maior é o dano provocado (o efeito passa a ser significativo acima de 1,5 m/s). Nas curvas o dano é maior, devido ao aumento do atrito do fluido com a superfície do metal.* Figura ao lado mostra perfuração por erosão-corrosão em um cotovelo que pertencia a uma linha de condensação de vapor.



Deterioração de metais em temperaturas elevadas

- Ocorre pelo processo de **oxidação** ou **corrosão quente.**
- **Oxidação:** processo eletroquímica de corrosão que ocorre quando o metal está em contato com uma atmosfera gasosa (em geral ar), sem que haja presença de eletrólito. O produto dessa reação é um óxido que se forma a partir da superfície do metal e pode ser protetor.
- **Corrosão quente:** processo eletroquímico de corrosão que ocorre quando o eletrólito é não-aquoso (sal líquido, óxido fundido). Ex.: corrosão de tubos de caldeira pelo V_2O_5 que com outros óxidos chega a formar produto líquido em torno de 500°C.
- A velocidade de oxidação de um metal normalmente obedece a uma das três relações (outras relações são possíveis): *linear* ($y = k_l t$), *parabólica* ($y^2 = k_p t$) e *logarítmica* [$y = k \log(t+1)$], onde y é a espessura ou massa por unidade de área da película de óxido, t é o tempo, e k é uma constante. Esta última é é característica de processos de oxidação que ocorrem em baixas temperaturas.

Camadas de óxido protetoras

- Proteção relativa oferecida por alguns óxidos:
  - Al_2O_3 > Cr_2O_3 > NiO > Cu_2O > FeO

- Os óxidos são semicondutores*:*
  (i) do tipo **p** [lacunas catiônicas (NiO, Cu_2O)]
  (ii) do tipo **n** [cátions intersticiais (ZnO) ou lacunas aniônicas (Al_2O_3)]

- Óxidos com menos defeitos são mais protetores. A adição de elementos de liga de diferentes valências afeta o número de defeitos no óxido, tornando-o ou mais ou menos protetor. Assim, p.ex., a adição de Cr (em baixos teores) ao Ni torna o NiO menos protetor, enquanto a adição de Li torna-o mais protetor.

- A cinética de oxidação de metais que formam óxidos não protetores é normalmente linear.

Capacidade protetora de uma camada de óxido

Quando um óxido Me_aO_b é formado a partir de um metal Me:

$$aM + \frac{b}{2}O_2 \rightarrow M_aO_b$$

o índice de Pilling-Bedworth Φ é dado pela relação:

$$\Phi = \frac{A_0\rho_M}{aA_M\rho_0}$$

Índice de Pilling-Bedworth (ϕ)

onde: A_O é a massa molecular do óxido, a é o número de átomos do metal (M) em uma molécula de óxido, A_M é a massa atômica do metal M, e ρ_O e ρ_M são as densidades do óxido e do metal, respectivamente.

$\Phi < 1$: óxido não protetor

$1 < \Phi < 2\text{-}3$: óxido protetor

$\Phi > 2\text{-}3$: óxido não protetor

Índices de Pilling-Bedworth de diversos metais

O índice não é definitivo para predizer o comportamento do óxido.

O seu desempenho depende da sua adesão sobre o metal, assim como da sua temperatura de fusão.

Óxido protetor		Óxido não protetor	
Me	Φ	Me	Φ
Ce	1,16	K	0,45
Al	1,28	Li	0,57
Pb	1,40	Na	0,57
Ni	1,52	Cd	1,21
Be	1,59	Ag	1,59
Pd	1,60	Ti	1,95
Cu	1,68	Ta	2,33
Fe	1,77	Sb	2,35
Mn	1,79	Nb	2,61
Co	1,99	U	3,05
Cr	1,99	Mo	3,40
Si	2,27	W	3,40

Corrosão de materiais cerâmicos

- Podemos pensar nos materiais cerâmicos como materiais estáveis em relação à maior parte dos mecanismos de corrosão que acabaram de ser discutidos.
- Na maioria dos meios, esses materiais são altamente resistentes à corrosão.
- Em altas temperaturas, a corrosão desses materiais se dá através de processos de formação de fases vítreas e de dissolução. Ex.: corrosão de refratários usados em fornos de fusão de vidro (formação de fases vítreas).
- A corrosão por dissolução em meios ácidos específicos (HF, por exemplo) ou em meios alcalinos é favorecida, principalmente com o aumento da temperatura do sistema.
- Na temperatura ambiente, o processo de degradação de vidros não-tratados pode se iniciar com gotas d'água que se condensam na superfície deles (esse fenômeno é conhecido como intemperismo). Ex.: imagem de santa formada no vidro de um casarão antigo, que teve ampla divulgação na imprensa de São Paulo.

Degradação de polímeros

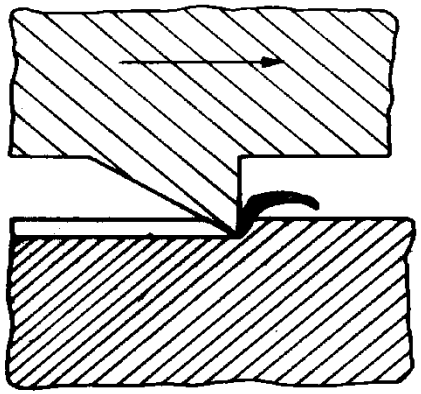
- A degradação dos materiais poliméricos ocorre por processos físico-químicos.
- Ela pode ocorrer por:
  - Inchamento seguido de dissolução do polímero. Isto ocorre quando o polímero está em contato com um líquido, principalmente de natureza orgânica (querosene, desengraxante, ...)
  - Ruptura (cisão) das ligações decorrente de radiação eletromagnética (p.ex. luz), calor, agentes químicos (p.ex. ozone) . Ocorre diminuição do peso molecular, o que afeta negativamente as propriedades do polímero.
  - Ação do clima (intemperismo) : combinação da ação de agentes químicos (água, ácidos, ...) com radiação (luz) e variação de temperatura.

Desgaste mecânico

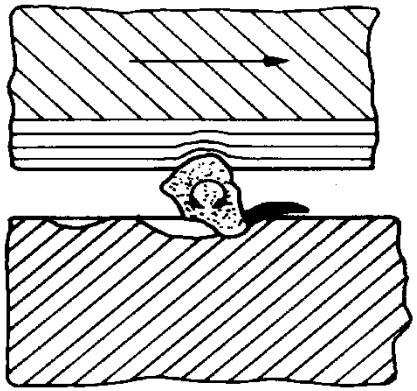
Abrasão: o desgaste abrasivo ocorre quando há remoção de material provocado por partículas de alta dureza existentes entre as duas superfícies em movimento ou embebidas em uma ou nas duas superfícies em movimento.

As partículas de alta dureza podem ter várias origens:

- ✓o produto do processamento de minérios (sílica, alumina, etc.),
- ✓fragmentos metálicos altamente encruados removidos da superfícies em contato,
- ✓ asperezas de usinagem de uma das superfícies em contato.



Abrasão a 2 corpos

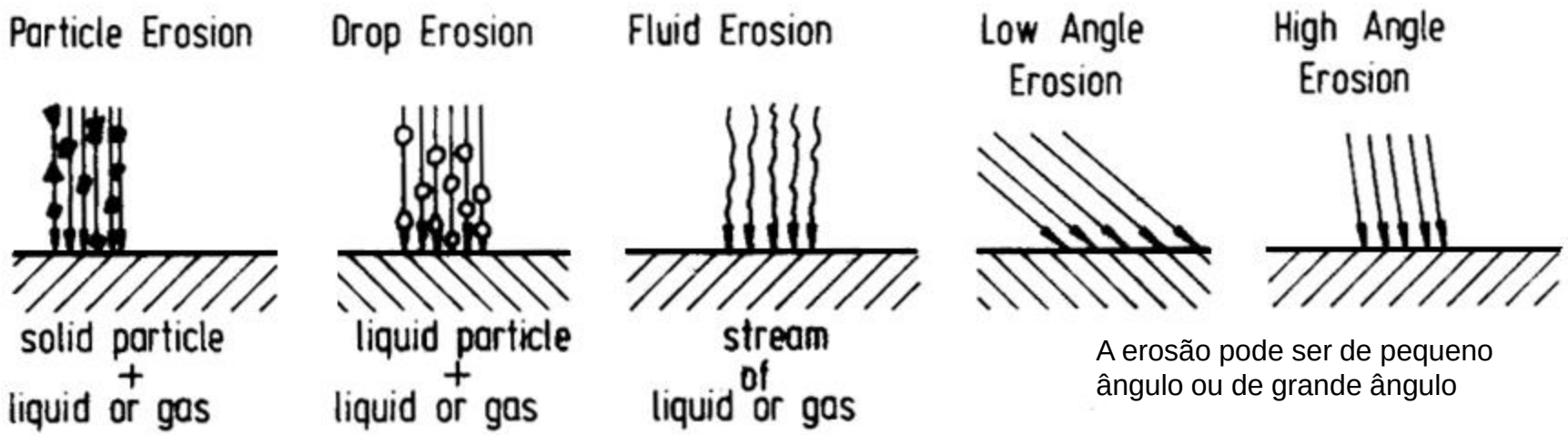


Abrasão a 3 corpos

Desgaste mecânico

Erosão:

- por escoamento de fluidos
- por partículas sólidas contidas em líquidos ou gases
- por partículas líquidas contidas em líquidos ou gases
- por jatos de líquidos ou de gases (impingimento).



A erosão pode ser de pequeno ângulo ou de grande ângulo

Cavitação: o escoamento de líquidos através de tubulações provoca a formação de bolhas de vapor nas regiões em que a pressão é menor do que pressão de vapor do líquido. Essas bolhas colapsam (implodem) e geram pressões de impacto na parede da tubulação ou de uma hélice que podem alcançar até 15.000 MPa. O desgaste decorrente desse processo é chamado ***cavitação***.

RESUMO

- Os materiais sofrem, durante o seu uso, deterioração o que delimita a sua durabilidade ("vida"). Em boa parte da vezes eles podem ser reciclados. As causas de deterioração podem ser de natureza química (corrosão, degradação, apodrecimento) ou mecânicas (abrasão, erosão, cavitação).
- A deterioração dos metais ocorre através de corrosão eletroquímica envolvendo reações anódicas e catódicas. As cerâmicas apresentam elevada inércia química e, em geral, são corroídos por ácidos e bases fortes. Os polímeros são sensíveis a fluidos orgânicos, podendo dissolver-se, inchar e trincar, frente a variada gama de combustíveis e outros líquidos, vapores e gases.
- A corrosão de metais pode ocorrer por diferentes mecanismos, tais como: corrosão generalizada, corrosão galvânica, corrosão localizada (por pite e em frestas), corrosão intergranular, corrosão sob tensão, erosão-corrosão .
- A passivação é a reação eletroquímica em que forma-se uma fina película protetora de óxido, tornando metais reativos resistentes à corrosão.
- *Diagrama de Pourbaix* é um diagrama de fase isotérmico que indica as regiões de **estabilidade** das reações eletroquímicas em função do **potencial de eletrodo** e do **pH**. A partir desse diagrama é possível prever possíveis estratégias de proteção contra a corrosão.
- Em meios não-aquosos os metais sofrem corrosão pelo mecanismo de oxidação e corrosão quente. O *Índice de Pilling-Bedworth* é um indicador do efeito protetor do filme de composto oxidado formado sobre o metal.

- Capítulos do Callister, 7ª ed, 2008, tratados nesta aula
  - Capítulos 17 : completo.
  - Capítulos 23 : Considerações a respeito da vida dos materiais.

- Outras referências importantes
  - Callister, 5ed, Cap. 18 completo; Cap. 24 (seções 1 a 4)
  - Shackelford, 6ª ed., 2008, Degradação ambiental: Cap.19 completo.